4- تصنيف بيرسون للفلزات :

صنف بيرسون الفلزات الى صنفين

أ- الصنف A : وتدعى الحوامض القاسية Hard acid

ب- الصنف B : وتدعى الحوامض اللينة Soft acid

وكذلك تم تصنيف القواعد (الليكاندات) الى قاسية ولينة .

وبصورة عامة عملية ترابط الحامض القاسي مع القاعدة القاسية تكون الاصرة قوية وتعطي مركب مستقر جدا كذلك تآصر الحامض اللين مع القاعدة اللينة يكون قوي ويكون المركب مستقر اما عملية تآصر الحامض القاسي مع القاعدة اللينة او بالعكس فيكون ضعيف ويعطي مركب غير مستقر.

يعتمد تصنيف القاسي واللين على القابلية على الاستقطاب : وهي الدرجة التي يتشوه بها الجزئ او الايون بسهولة بتأثره مع الجزيئات او الايونات الاخرى. حيث تنجذب الالكترونات في الجزيئات القابلة لاستقطاب أو تتنافر مع الشحنات على الجزيئات الاخرى مكونة مواد مستقطبة قد تتأثر مع الجزيئات الاخرى.

ان الاحماض والقواعد القاسية صغيرة الحجم نسبيا ومتراصة وغير قابلة للاستقطاب في حين تكون الاحماض والقواعد اللينة اكبر حجما واكثر استقطابا (لذلك تسمى لينة) .

الاحماض القاسية تمثل الايونات الموجبة ذات شحنة موجبة كبيرة (+3 أو أكبر) اما الاحماض اللينة فهي الايونات ذات شحنة موجبة +1 أو +2 للعناصر الثقيلة حيث انه كلما زاد حجم الذرة زاد احتمال ليونتها لأن العدد الكبير من الالكترونات الداخلية يحجب الالكترونات الخارجية عن تأثير النواة مما يجعل الذرة اكثر استقطابا.

في الجدول ادناه امثلة عن الحوامض القاسية واللينة :

الحامض القاسي	الحامض على الحد الفاصل	الحامض اللين
Li^{+} , Na^{+} , K^{+}	Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2}	Cu^{+} , Ag^{+}
Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2}	Cu^{+2} , Zn^{+2}	Cd^{+2} , Hg^{+2}
Al^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+3}	Ir^{+3} , Rh^{+3}	Pd^{+2}, Pt^{+2}
أيونات ذات عدد تأكسد 4 أو اكبر		الفلزات التي عدد تأكسدها صفر

في الجدول ادناه امثلة عن القواعد القاسية واللينة :

القاعدة القاسية	القاعدة على الحد الفاصل	القاعدة اللينة
F^{-} , Cl^{-}	Br^{-}	I^{-}
NO_3^{-} , O^{-2}	NO_2^{-}	SCN^{-} , CN^{-}
SO_4^{-2} , CO_3^{-2}		CO
NH_3 , RNH_2		C_2H_4 , C_6H_6

الفلزات من الصنف (أ) Hard acid تكون معقدات مستقرة جدا مع ليكاندات تكون فيها الذرة المانحة N , O , F لذلك تسمى هذه الليكاندات بالقواعد القاسية Hard base .

أما فلزات الصنف (ب) Soft acid فتكون معقدات مستقرة جدا مع ليكاندات تكون فيها الذرة المانحة S , P , As لذلك تسمى هذه الليكاندات بالقواعد اللينة Soft base كذلك الالكينات تصنف ضمن هذه القواعد.

من خلال تصنيف بيرسون يمكن تحديد هل المعقد مستقر ام غير مستقر مثلا المعقدين $[Cu(CN)_4]^{-3}$ و $[Cd(CN)_6]^{-4}$ هما معقدين مستقرين حسب تصنيف بيرسون وذلك لأن الترابط تم بين حامض لين وقاعدة لينة.

أما المعقد $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$ فهو معقد مستقر لكون الحامض قاسي والقاعدة ايضا قاسية.

المعقد $[Mn(SCN)_4]^{-2}$ هو معقد غير مستقر لكون الحامض (Mn^{+2}) قاسي والقاعدة (SCN) لينة.

ب- طبيعة الليكاند : وتشمل العوامل التالية

1. طبيعة ذرة الليكاند :

تعود الذرات التي ترتبط مباشرة بأيونات الفلزات في معقداتها إلى العناصر التي لها كهروسالبية عالية أي التي تقع في الجهة اليمنى من الجدول الدوري وهي:

I , Br , Cl , F , Te , Se , S , O , Sb , C , N , As , P

و لكل من هذه الذرات إن وجدت في جزيئة أو أيون ليكاند، قابلية التناسق مع أيون فلز. و لقد وجد في حالة الهالوجينات ،أن استقرار المعقدات المتكونة من اتحاد الهاليد و غالبية الفلزات يتبع التسلسل التالي:

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

سؤال : لماذا يكون ترتيب الهالوجينات بهذا الشكل؟

و يصبح هذا التسلسل معكوسا في حالة بعض الفلزات التي تشمل :

$$Ti^{1+} \quad , \quad Hg^{2+} \quad , \quad Ag^{1+} \quad , \quad Cu^{1+} \quad , \quad Pt^{2+}$$

سؤال : لماذا يصبح التسلسل معكوسا؟

2. قاعدية الليكاند :

كلما ازدادت قاعدية الليكاند ازداد ميل الليكاند الى تكوين معقدات اكثر استقرارا فعندما عندما يظهر الليكاند صفاتا قاعدية نسبة الى الماء كمذيب فأنه يكون معقدات عالية الاستقرار كمثال على ذلك الامينات .

$[Co(NH_3)_6]^{+3}$ اكثر استقرارا من $[Co(H_2O)_6]^{+3}$.

سؤال : ايهما اكثر استقرارا $[Co(H_2O)_6]^{+3}$ أو $[Co(en)_3]^{+3}$ ؟ ** en = اثيلين داي أمين

ويكون تسلسل قاعدية الامينات بالشكل التالي :

(الأكثر قاعدية) $NH_3 > RNH_2 > R_2NH > R_3N$

3. التأثير الكيليتي :

تكون المعقدات الكيليتية اكثر استقرارا من المعقدات الحاوية على ليكاندات احادية السن ؛ وكلما ازداد عدد الحلقات الكيليتية يصبح المركب اكثر استقرارا.

المعقد الكيليتي هو ذلك المعقد الذي يكون فيه الفلز متآصر مع ليكاندات ثنائية السن (أو أكثر) في نظام حلقي.

الليكاند الكيليتي هو الليكاند الذي يرتبط من موقعين او اكثر في آن واحد مع الايون الفلزي مكونا حلقة كيليتية واحدة او أكثر.

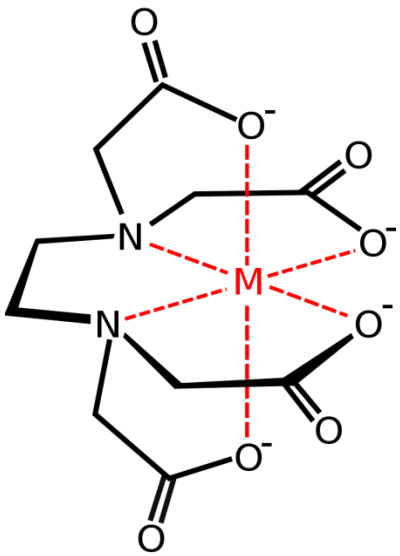
نلاحظ على سبيل المثال ثوابت استقرار المعقدات التالية :

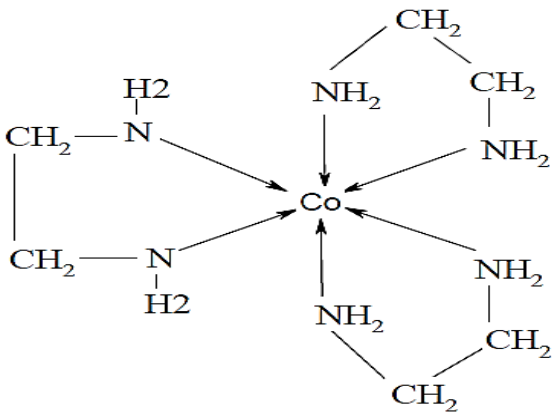
$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ logk = 11.9

$[Cu(en)_2]^{+2}$ logk = 20

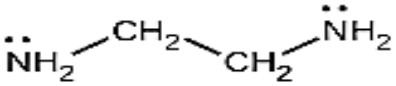
$[Cu(trien)]^{+2}$ logk = 20.5 Trien= ثلاثي اثيلين رباعي الأمين

ويكون ليكاند EDTA (Ethylene diamine tetraacetic acid) معقدات عالية الاستقرار نظرا لتكوينه عدة حلقات كيليتية.

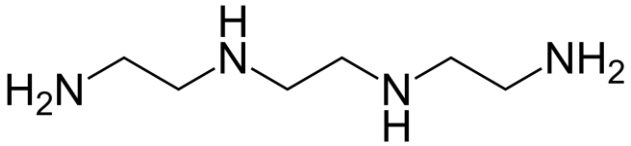




الشكل اعلاه يوضح طريقة ارتباط ليكاند en مع الايون الفلزي حيث يكون الارتباط عن طريق ذرتي النتروجين وتتكون حلقة كيليتية خماسية ؛ في هذا المعقد ارتبطت ثلاث جزيئات من الليكاند مع ايون الكوبلت الثلاثي.



en (ethylenediamine)

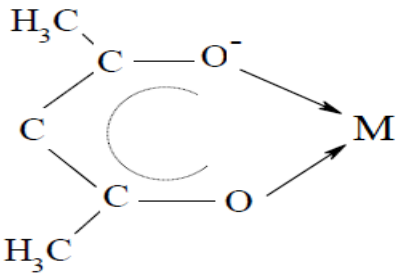


Trien (Triethylenetetramine)

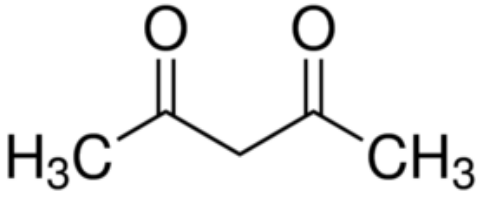
ان الحلقات الكيليتية ذات الاستقرارية الاكبر هي عادة حلقات خماسية لأن احدى زوايا الاصرة تساوي 90° في المعقدات الثمانية السطوح ؛ اما في المركبات العضوية فأن الحلقات السداسية تعطي مركبات معقدة اكثر استقرارا من الحلقات الخماسية الاليفاتية.

و تكون المعقدات المخلبية أكثر استقرارا، اذا كانت تحتوي على روابط أحادية و ثنائية متتالية، و تتمركز الكثافة الالكترونية من النوع π و تنتشر فوق كل الحلقات ، و هذا يسبب استقرارية أكثر تعرف بالرنين، و من أمثلة ذلك الاستيل اسيتون مع الفلزات :

الاواصر الاحادية والثنائية المتتالية نقصد بها conjugated system (نظام الاواصر المتبادلة)



الشكل يمثل طريقة ارتباط ليكاند استيل اسيتون مع الايون الفلزي حيث تتكون حلقة كيليتية سداسية .



acetylacetone (يرمز له acac)

ان المعقدات التي يكونها الاسيتون قليلة الاهمية ، لكن المعقدات المشتقة من اسيتيل اسيتون شديدة الاستقرارية بحيث يمكن تبخير بعضها دون ان تتجزأ وهذا يعود الى التأثير الكيليتي.

و لفهم هذا التأثير فإننا لابد أن نلجأ إلى العلاقات الثرموديناميكية الآتية:

$$\Delta G^\circ = - RT\ln \beta$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

و هكذا نستطيع أن نلاحظ أن ثابت الاستقرار الكلي لتكوين المعقد يعتمد على الطاقة الحرة القياسية ΔG° التي هي محصلة تغيرات الانثالبي و الانتروبي في عملية تكوين المعقد.

ان سبب الظاهرة المخلبية من الناحية الثرموديناميكية هو التغير في الانتروبي ΔS° حيث أن تكوين المعقد الكليتي يصاحبه تغير موجب في الانتروبي (أي زيادة الانتروبي) مما يجعل الحد الانتروبي $T\Delta S^\circ$ سالب القيمة وحسب العلاقة $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ فأن قيمة الطاقة الحرة القياسية ستكون كبيرة وهذا يدل على زيادة الاستقرارية ،

مثال على ذلك:

$$[Ni(H_2O)_6]^{+2} + 3en \longleftrightarrow [Ni(en)_3]^{+2} + 6H_2O$$

1mol 3mol 1mol 6mol

ان مقدار ΔS◦ للنواتج اكبر منها للمتفاعلات لان حركة 7 جزيئات (مولات) اكثر من حركة 4 جزيئات (مولات) لذلك يكون التغير في الانتروبي موجب.

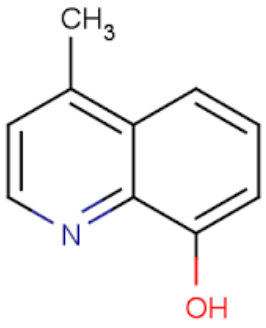
ΔS° (reaction) = $S_2 - S_1$

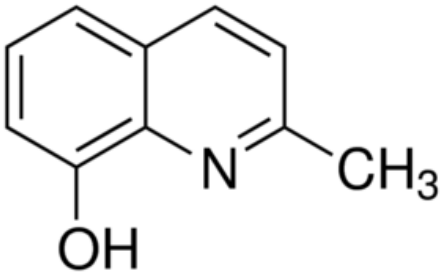
S_2 = مقدار الانتروبي للنواتج

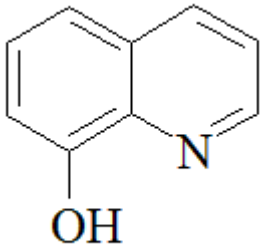
S_1 = مقدار الانتروبي للمتفاعلات

4.التأثيرات الفراغية (Steric effect) :

عند وجود مجموعة ضخمة مرتبطة أو قريبة من الذرات الواهبة للالكترونات في ليكاند معين تتباعد جزيئات الليكاند المتحدة بذرة الفلز عن بعضها لاسباب هندسية فراغية مما يؤدي إلى ضعف استقرار المعقد أو عدم تكونه بتاتا. مثال تكون معقدات الفلز مع (2-methyl-8-hydroxyquinoline) أقل استقرارا من معقداته مع (8-hydroxyquinoline) أو (4-methyl-8-hydroxyquinoline) .







4-methyl-8-hydroxyquinoline **2-methyl-8-hydroxyquinolin** **8-hydroxyquinoline**

وفيما يلي قيم ثوابت الاستقرار لمعقد النيكل مع الليكاندات المذكورة اعلاه.

Ni (8-hydroxyquinoline)	logk = 21.4
Ni(2-methyl-8-hydroxyquinoline)	logk = 17.8
Ni(4-methyl-8-hydroxyquinoline)	logk = 22.3

حيث تسبب مجموعة المثيل في الموقع 2 اعاقة فراغية تمنع ارتباط الفلز بذرة النتروجين والتي تؤدي الى صعوبة تكوين الحلقة الكيليتية وبالتالي تسبب نقصان استقرارية المعقد كما لاحظنا من نقصان قيمة logk اما وجود مجموعة المثيل في الموقع 4 فأنها لا تؤثر على ارتباط الفلز بذرتي النتروجين والاوكسجين لأنها بعيدة عن ذرة النتروجين وبالتالي تتكون الحلقة الكيليتية بسهولة وهذا يلاحظ من ازدياد قيمة ثابت الاستقرارية logk للمعقد.